

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> :</b> <b>C08L 83/16, C04B 35/589</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 97/31064</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 28 août 1997 (28.08.97)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR97/00283 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 14 février 1997 (14.02.97) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 96/02509 23 février 1996 (23.02.96) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> FLAMEL TECHNOLOGIES [FR/FR]; 33, avenue du Docteur-Georges-Lévy, Parc-Club du Moulin à Vent, F-69693 Vénissieux Cédex (FR). <b>(72) Inventeur; et</b> <b>(75) Inventeur/Déposant (US seulement):</b> BRYSON, Nathan [US/FR]; 2 bis, chemin des Charmes, F-69520 Grigny (FR). <b>(74) Mandataire:</b> ROPITAL-BONVARLET, Claude; Cabinet Beau de Loménie, 51, avenue Jean-Jaurès, Boîte postale 7073, F-69301 Lyon Cédex 07 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> USE OF POLYCARBOSILANES FOR STABILISING ALKENYL POLYSILANES <b>(54) Titre:</b> UTILISATION DE POLYCARBOSILANES POUR LA STABILISATION DE POLYSILANES ALCÉNYLES <b>(57) Abstract</b> <p>The air and particularly oxygen and/or heat stabilisation of compositions containing polysilanes or polysilane mixtures as ceramic precursors or "preceramics", is disclosed. The problem to be solved is that of providing a means for effectively stabilising preceramic polymers such as alkenyl polysilanes and polyvinylsilanes (PVS) in particular, while maintaining their cross-linkability and enabling their later use for producing ceramics with a high yield. The problem may be solved by using polycarbosilane (PCS) to stabilise a preceramic polymer such as an alkenyl and preferably vinyl polysilane. The PCS constitutes at most 50 wt % of the PCS/alkenyl preceramic mixture.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>La présente invention concerne la stabilisation à l'air, en particulier à l'oxygène et/ou à la température, de compositions à base de polysilanes ou de mélanges de polysilanes, précurseurs de céramiques et également dénommés "précéramiques". La problématique sous-tendant la présente invention est la fourniture d'un moyen de stabilisation efficace de polymères précéramiques, du type polysilanes alcényles, en particulier polyvinylsilanes (PVS), tout en préservant leur aptitude à la réticulation et à la céramisation subséquente, avec un rendement céramique élevé. L'invention apporte une solution à cela en proposant l'utilisation de polycarbosilane (PCS) pour la stabilisation d'un polymère précéramique, du type polysilane alcényle, de préférence vinyle. Le PCS représente, au plus, 50 % en poids du mélange PCS/précéramique alcényle.</p>		

### UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LI	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## UTILISATION DE POLYCARBOSILANES POUR LA STABILISATION DE POLYSILANES ALCENYLES

### DOMAINE TECHNIQUE :

5

Le domaine général de la présente invention est celui des compositions à base de polysilanes utiles, notamment, dans la production de céramiques en carbure de silicium. Plus précisément, on s'intéresse, dans le cadre de l'invention, à la stabilisation à l'air, en particulier à l'oxygène et/ou à la température, de compositions à base de polysilanes ou de mélanges de polysilanes, précurseurs de céramiques et également dénommés "précéramiques".

### TECHNIQUE ANTERIEURE :

15

Les polysilanes sont des matériaux polymériques dont le squelette linéaire est constitué d'atomes de silicium liés entre eux. Ces matériaux, riches en silicium ont trouvé des applications dans de nombreux domaines techniques. Ils sont utilisés dans les industries de l'électronique et des composites, notamment en tant que photoconducteurs, semi-conducteurs, matériaux constitutifs de l'image en xérogaphie et microlithographie et, comme indiqué ci-dessus, en tant que précurseurs de céramiques au carbure de silicium (CHEM. REV. 1989, 89, 1410).

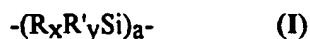
20

Plus précisément, les polysilanes sont ainsi principalement employés :

- pour réaliser des formes complexes et les pyrolyser pour les transformer en céramiques,
- 25 - pour filer les fibres continues et les transformer, par traitement thermique, en fibres céramiques,
- pour élaborer des matériaux composites en céramique (à cette fin, on fait intervenir la composition de polysilanes comme matrice avec des fibres de carbone ou de céramique ou, comme liant, avec des poudres de céramique),
- 30 - pour élaborer des revêtements résistants à l'oxydation (on revêt des matériaux oxydables, tels que des matériaux composites carbone-carbone ou des fibres de carbone, avec ledit polysilane et on pyrolyse celui-ci), comme matériaux de remplissage des pores d'un matériau céramique poreux, et ce dans le but d'en améliorer les propriétés mécaniques,
- 35 - pour réaliser des films fins de céramique à utiliser en électronique.

Les polysilanes peuvent être obtenus de différentes façons comme, par exemple, par condensation d'halogénosilanes, tels que les chlorosilanes, avec des métaux alcalins, comme cela est décrit dans les brevets US 4 783 516 et US 4 537 942, ainsi que dans la publication CHEM. REV. 1989, 89 (6), 1359, ou par  
 5 des réactions couplées de déshydrogénation faisant intervenir des catalyseurs, comme décrites dans les publications J. AMER. CHEM. SOC., 1986, 2079, C11 ou par des réactions de redistribution, comme divulguées dans les brevets US 4 824 919 et US 4 310 651, ou bien encore par modification chimique de polysilanes simples comme décrite, notamment, dans la publication POLYM. REPRINTS, 1987, 28, 222.

10 Les polysilanes considérés dans le cadre de la présente invention sont ceux de formule moyenne générale comportant les motifs suivants :



dans laquelle :

- les groupements R sont identiques ou différents entre eux dans le polymère et  
 15 représentent : l'hydrogène, un alkyle linéaire et/ou ramifié et/ou cyclique, en  $C_1$ - $C_{20}$ , de préférence  $C_1$ - $C_{10}$ , un aryle, un aralkyle, un alkylaryle, un reste silicique ou organosilicique ;
- les groupements R' sont identiques ou différents entre eux et représentent un alcényle en  $C_1$ - $C_{10}$ , de préférence en  $C_1$ - $C_6$ , le vinyle ( $C_2$ ) étant particulièrement  
 20 préféré ;
- $x, y = 0$  à 3 et la somme de  $x + y$  est égale à 1, 2 ou 3 ;
- $x$  et  $y$  peuvent varier d'un motif à l'autre ;
- $a$  est égal ou supérieur à 5 ;
- et au moins 5 % des unités siliciées portent un groupement R'.

25 La présente invention concerne, plus particulièrement, les polysilanes ayant, sur leur squelette, des groupements hydrogène (Si-H) et des groupements oléfiniques possédant, de préférence, de 1 à 10 atomes de carbone et, plus préférentiellement encore, 2 atomes de carbone, ce qui correspond au groupement vinyle (Vi :  $-CH=CH_2$ ). Ce sont, e. g., les polyvinylhydrogénosilanes ou les  
 30 polyvinylhydrogénométhylsilanes, présentant des groupements hydrogènes et vinyliques dans leur squelette et ci-après dénommés PVS. Les PVS sont, notamment, décrits dans le brevet US 4 783 516.

Dans la mesure où l'on envisage les polysilanes alcénylés comme des polymères précéramiques, il faut savoir que cette application fait intervenir une  
 35 réticulation desdits polysilanes avant leur transformation en céramiques par pyrolyse. Cette réticulation s'opère par hydrosilylation, c'est-à-dire par une réaction réticulaire

d'addition mettant en jeu les groupements hydrogène (SiH) et des groupements oléfiniques (SiVi).

Les PVS, et plus généralement les polysilanes alcénylés, qui contiennent les groupements hydrogène et vinyliques, sont doués de cette aptitude à la réticulation par hydrosilylation. Mais l'inconvénient directement lié à cela est que ces polysilanes alcénylés (e. g. PVS) sont sensibles à la lumière et à l'oxygène. Ils sont ainsi susceptibles de réagir à l'air ambiant, à la lumière intense, et/ou aux températures élevées par hydrosilylation, ce qui peut conduire à une solidification prématurée et indésirée du produit, qui empêche toute mise en forme ultérieure du produit. Cette oxydation et cette réticulation rapides peuvent engendrer, dans certains cas, une combustion spontanée de ces polysilanes alcénylés précurseurs de céramiques. C'est d'ailleurs la raison pour laquelle les quelques produits commerciaux à base de polysilanes alcénylés (PVS), qui existent sur le marché, font l'objet de consignes de sécurité très strictes. Leur manipulation est très délicate.

Il apparaît donc qu'il existe, de façon patente, un problème de stabilité des polysilanes alcénylés, tels que les PVS, vis-à-vis de l'air et vis-à-vis de la température. Cet inconvénient majeur représente un frein important au développement des techniques de préparation de céramiques au carbure de silicium, à partir des polysilanes alcénylés. Cet inconvénient se traduit, notamment, par le fait que les manipulations des polymères précéramiques doivent s'effectuer sous atmosphère inerte, ce qui constitue, sans conteste, une très gênante contrainte sur le plan économique et sur le plan de la facilité de mise en oeuvre.

En tout état de cause, ce n'est pas un facteur de nature à encourager l'homme de l'art à entreprendre la fabrication d'articles à base de céramiques, à partir de polysilanes alcénylés (PVS).

Le brevet FR 2 686 091, au nom de la demanderesse, vise à pallier cet inconvénient et enseigne l'addition de stabilisants formés par des antioxydants phénoliques, aminés ou oléfiniques, éventuellement associés à des antioxydants soufrés ou phosphorés. La stabilisation obtenue est d'autant plus importante que la concentration en stabilisant est forte. Cependant, compte tenu de l'application visée, l'addition de stabilisants, de type antioxydants, en très forte concentration, entraîne l'inhibition ou le retard de la réticulation, ce qui a pour conséquence de diminuer le rendement de pyrolyse en carbure de silicium, lors de la céramisation. Un faible rendement de pyrolyse équivaut à une importante émission de gaz au coeur du matériau, ce qui entraîne l'apparition de fissures macroscopiques dans la céramique et, concomitamment, une baisse des propriétés mécaniques de la matrice. D'où l'intérêt de

maintenir au maximum le rendement de pyrolyse et donc de minimiser la concentration en stabilisant dans de tels polymères précéramiques. L'optimum de concentration en stabilisant doit ainsi être inférieur à 10 % de la masse de la composition et, de préférence, compris entre 0,01 % et 1 %.

5           On connaît, par ailleurs, la technique de réticulation du polymère à l'oxygène de l'air, comme décrite dans les brevets US 4 052 430 et US 4 100 233 par YAJIMA, le pionnier dans le domaine des polymères précéramiques. En effet, YAJIMA enseigne la préparation et la mise en forme d'un polycarbosilane. Ce polymère, qui contient des fonctions Si-H, s'oxyde en présence d'oxygène pour former  
10 de nouvelles liaisons Si-O-Si (siloxane) entre les chaînes de polymère. L'oxygène introduit dans le polymère, sous forme de siloxanes, a comme effet pervers de se retrouver dans les céramiques finales, ce qui amoindrit considérablement leurs caractéristiques mécaniques. Il apparaît donc que le polycarbosilane est un polymère qui réagit avec l'air. Employé seul, sa réticulation requiert l'oxygène pour permettre  
15 aux liaisons Si-H de s'oxyder en siloxanes et créer ainsi de nouvelles liaisons Si-O-Si entre les chaînes.

L'invention décrite dans le brevet US 4 783 516 concerne des PVS comprenant, dans une même chaîne de polymère, les deux groupements : Si-H et Si-alcényle susceptibles de réagir entre eux par hydrosilylation, ce qui provoque, in  
20 fine, la réticulation du polymère, à l'abri de l'air et sans l'ajout d'un catalyseur. Ces PVS perfectionnés constituent une amélioration par rapport à la technique de réticulation à l'air selon YAJIMA.

De même, les brevets US 4 639 501, EP 0 251 678, US 5 171 722 enseignent la formulation de nouvelles compositions comprenant des polysilanes ou  
25 des polycarbosilanes porteurs de fonctions Si-H et des agents de réticulation, de type alcène. Les trois inventions, décrites dans ces brevets, visent également à éviter l'étape de réticulation à l'air, qui a pour inconvénient d'introduire de l'oxygène dans la céramique finale. Leurs compositions précéramiques sont obtenues par mélange de polyorganosilanes du type polyméthylsilanes ou polycarbosilanes (méthylés), d'une  
30 part, et de composés organiques ou organosiliciés du type, polyvinylsilane, polyvinylsilazane ou polyvinylsiloxane, d'autre part, ainsi qu'un catalyseur radicalaire pour initier la réticulation. De cette manière, on obtient une composition qui permet de rendre un polysilane ou polcarbosilane infusible avant de procéder à sa pyrolyse.

Il n'est nullement question de stabilisation de polysilanes alcénylés dans aucun de ces  
35 brevets (ou demandes de brevet). La problématique concernée relève plutôt de l'obtention d'une composition qui se réticule sans oxygène pour obtenir une tenue

mécanique ou une rigidité, qui permettent à la résine réticulée de conserver sa forme pendant la pyrolyse.

Cependant, de telles compositions souffrent toujours d'une instabilité, que ce soit lors de la manipulation à l'air ou lors d'un stockage prolongé. De plus, les inventeurs cités  
5 dans ces brevets préconisent l'addition d'un deuxième composant : un catalyseur de réticulation, qui constitue une impureté de plus dans la composition de la céramique.

A ce jour, il n'existe donc pas de moyens réellement satisfaisants de stabilisation à l'air et/ou à la chaleur des polysilanes alcénylés, ni des polycarbosilanes, que l'on s'en réfère aux documents connus portant déjà sur la stabilisation de ces  
10 polymères précéramiques ou bien encore à d'autres documents antérieurs concernant des précéramiques comprenant, essentiellement, des polycarbosilanes et des polysilanes alcénylés indifférenciés en quantités réduites.

#### EXPOSE SUCCINCT DE L'INVENTION :

15

Dans cet état de connaissances, l'un des objectifs essentiels de la présente invention est de trouver un moyen de stabilisation efficace de polymères précéramiques, du type polysilanes alcénylés, en particulier polyvinylsilanes (PVS).

Un autre objectif essentiel de l'invention est de stabiliser les polysilanes  
20 alcénylés, tout en préservant leur aptitude à la réticulation et à la céramisation subséquente, avec un rendement céramique élevé.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir un procédé de stabilisation à l'air et/ou à la chaleur de polysilanes alcénylés, qui soit simple à mettre en oeuvre et économique.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de fournir une  
25 composition stabilisée à l'air et/ou à la chaleur de polysilanes alcénylés, qui soit réticulables en l'absence de catalyseur d'hydrosilylation, réaction ô combien vitale pour atteindre un rendement céramique élevé lors de la transformation en céramique subséquente. L'absence de catalyseur a pour avantage de supprimer un produit qui  
30 peut être assimilé à une impureté dans la céramique finale.

Un autre objectif essentiel de la présente invention est de donner accès, grâce à la stabilisation des polysilanes alcénylés, à de nouveaux procédés de fabrication d'articles comprenant des matériaux céramiques obtenus par thermoréticulation/céramisation desdits polysilanes alcénylés.

35 Partant de ces objectifs, et après de longues et laborieuses recherches et expérimentations, la demanderesse a mis en évidence, de manière tout à fait

surprenante et inattendue, que les polysilanes alcénylés (e. g. **PVS**) peuvent voir leur sensibilité à l'air et/ou à la chaleur fortement diminuée, voire même supprimée, par association avec au moins un polycarbosilane (**PCS**), présent dans une quantité efficace qui reste préférablement inférieure à celle des polysilanes alcénylés stabilisés.

5 Ceci est d'autant plus surprenant que le **PCS** est lui-même un produit qui s'oxyde à l'air. Il est donc particulièrement inattendu que ce **PCS** permette la stabilisation d'un autre composé instable à l'air, à savoir le **PVS**.

En outre, la demanderesse a découvert qu'il existe une synergie entre le **PCS** utilisé à titre de stabilisant et d'autres stabilisants des polysilanes alcénylés, tels que les antioxydants.

10 Cette compatibilité et cette efficacité combinée des polysilanes alcénylés et des **PCS** était d'autant moins prévisible que les deux polymères sont de structure très différente, i. e. : Si-Si pour le polysilane alcénylé (**PVS**), et Si-C-Si pour le polycarbosilane. On aurait donc pu s'attendre à une séparation de phases, comme cela est typique pour la plupart des polymères organiques connus. Et pourtant, contre  
15 toute attente, les deux polymères sont parfaitement miscibles. Aucune séparation de phase ne peut être détectée à l'oeil nu.

On perçoit aisément tout l'intérêt de la présente invention, notamment au regard de la synthèse, du stockage et de la mise en oeuvre de ces polysilanes alcénylés, qui s'en trouvent facilités.

20 Il s'ensuit que la présente invention a pour objet l'utilisation de polycarbosilane (**PCS**) pour la stabilisation d'un polymère précéramique du type polysilane alcénylé, de préférence vinyli.

La mise à jour de cette nouvelle fonction des **PCS** par la demanderesse est  
25 au moins aussi avantageuse qu'imprévisible. Elle permet de disposer d'une composition à base de polysilanes alcénylés et de **PCS**, qui soit aisément manipulable à l'air ambiant, sans précaution particulière et sans risque de combustion spontanée, voire d'explosion, ce qui, on en conviendra, n'est pas un mince atout.

Une autre propriété particulièrement avantageuse découlant de l'utilisation  
30 de **PCS** comme stabilisant conformément à l'invention est l'aptitude à l'hydrosilylation et donc à la "thermoréticulabilité" des polysilanes alcénylés avec le **PCS**. Cela donne, à cette composition, toutes les qualités pour être un précurseur de céramique performant.

Par ailleurs, il est à noter que le **PCS**, dans sa gamme de concentration  
35 stabilisatrice optimale, n'est pas à l'origine d'un phénomène de baisse de rendement de



pyrolyse. Au contraire, les résultats atteints à cet égard sont tout à fait satisfaisants, voire améliorés.

# DESCRIPTION DETAILLEE DE L'INVENTION :

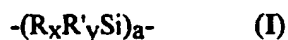
5

S'agissant précisément des concentrations stabilisatrices, il est prévu, conformément à l'utilisation selon l'invention, que le PCS représente, au plus, 50 % en poids du mélange PCS/précéramique alcénylée. De préférence, la concentration en PCS par rapport à ce mélange est inférieure 40% en poids et, plus préférentiellement

10

encore, est comprise entre 20-30% en poids.

Selon une modalité avantageuse de l'utilisation selon l'invention, le polysilane alcénylé est choisi parmi les polymères et les mélanges de polymères de formule moyenne générale comportant les motifs suivants :

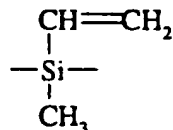


15 dans laquelle :

- les groupements R sont identiques ou différents entre eux dans le polymère et représentent : l'hydrogène, un alkyle linéaire et/ou ramifié et/ou cyclique, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un aryle, un aralkyle, un alkylaryle, un reste silicique ou organosilicique ;
- 20 - les groupements R' sont identiques ou différents entre eux et représentent un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, le vinyle (C<sub>2</sub>) étant particulièrement préféré ;
- x, y = 0 à 3 et la somme de x + y est égale à 1, 2 ou 3 ;
- x et y peuvent varier d'un motif à l'autre ;
- 25 - a est égal ou supérieur à 5 ;
- et au moins 5 % des unités siliciées portent un groupement R'.

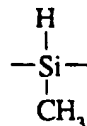
De préférence, ce polysilane alcénylé est un copolymère du type polyvinylsilane (PVS), essentiellement constitué de motifs (I), respectivement :

- du type vinylhydrosilane :



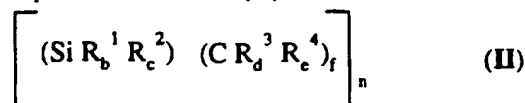
30

- et du type méthylhydrosilane :



Pour plus de détail sur la structure et sur la synthèse de ces PVS, on se référera au brevet US 4 783 516, qui est intégré dans le présent exposé par référence. Il existe, par ailleurs, des PVS commerciaux, tel que celui commercialisé par la Société UNION CARBIDE sous la référence Y-12044.

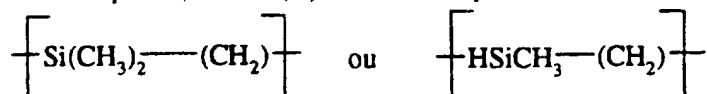
- 5 En ce qui concerne le polymère qui sert de support à l'invention, au travers de la découverte d'une nouvelle de ses fonctions, à savoir le PCS, il est préférable de le choisir parmi les polymères et les mélanges de polymères de formule générale moyenne comportant les motifs (II) suivants :



10 dans laquelle :

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents dans un même motif ou d'un motif à l'autre et représentent un radical répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R, les alkyles en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> et l'hydrogène étant préférés et le cas de figure : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> ; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, étant plus particulièrement préféré ;
- 15 - b, c = 0 à 3 avec b + c ≤ 3 ;
- d, e = 0 à 3 et d + e ≤ 3 ;
- f = 1 ou 2 ;
- b, c, d, e, peuvent varier d'un motif à l'autre ;
- n ≥ 3.

20 Des exemples de motifs (II) sont donnés par :



Les brevets US 4 052 430 et/ou 4 220 600, qui sont incorporés dans la présente demande par référence, décrivent des exemples de polycarbosilanes et donnent des informations sur leur structure, aussi bien que sur leur mode d'obtention.

- 25 Le PVS et le PCS sont, respectivement, liquides et solides dans des conditions ambiantes de température et de pression. Il est donc particulièrement inopiné que le mélange de ces deux produits se révèle être, non seulement possible, mais de plus, conduise à un mélange homogène présentant toutes les propriétés de stabilité, de thermoréticulation et de performances en pyrolyse, évoquées ci-dessus.

30 En outre, un autre avantage de l'utilisation selon l'invention est que la viscosité du mélange PVS/PCS est variable sur une large plage de viscosité. Pour l'ajuster, il suffit de jouer sur la qualité et la quantité des PVS et PCS.

Suivant une autre caractéristique de l'utilisation selon l'invention, on met en oeuvre, en association avec le PCS, au moins un antioxydant choisi parmi les antioxydants phénoliques, oléfiniques ou aminés et, de préférence parmi les antioxydants phénoliques et leurs mélanges. Ces antioxydants sont ceux décrits dans le brevet FR 2 686 091, qui est au nom de la demanderesse et qui est inclu dans la présente demande par référence.

La fourchette de concentration préférée en antioxydant par rapport au mélange polysilane alcényle/PCS/antioxydant est de 0,001 % à 5 %, mais, plus préférentiellement encore, de 0,01-1 %.

Le fait de pouvoir se contenter d'une concentration en antioxydant relativement faible permet d'éviter les inconvénients liés à l'emploi de ces derniers, en ce qui concerne le rendement de pyrolyse.

Selon un autre de ses aspects, la présente invention concerne un procédé de stabilisation d'un polymère précéramique, du type polysilane alcényle, de préférence vinylé, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger, dans un solvant ou non, ledit polymère précéramique avec un stabilisant sélectionné dans le groupe comprenant : les polycarbosilanes (PCS) - de préférence ceux tels que définis supra -, les antioxydants du type de ceux définis eux aussi ci-dessus et leurs mélanges. Les polymères précéramiques plus particulièrement concernés par ce procédé sont des polysilanes alcényles du type de ceux définis supra, dont notamment les PVS.

Selon une modalité avantageuse du procédé, le PCS représente au plus 50 % en poids du mélange PCS/polysilanes alcényles.

Toutes les autres variantes et les avantages, de l'utilisation selon l'invention décrite ci-dessus, peuvent également être transposés au susdit procédé.

La présente invention a également pour objet une composition précéramique stabilisée de polysilane alcényle, de préférence de polyvinylsilane, caractérisée :

- en ce qu'elle comprend au moins un polycarbosilane (PCS) à titre de stabilisant, ledit PCS étant présent à raison d'au plus 50 % en poids par rapport au mélange PCS/polysilane alcényle,
- et en ce qu'elle est exempte de catalyseur de réticulation.

Cette nouvelle composition dérive de l'utilisation présentée ci-dessus. Elle tire ses avantages et exploite la nouvelle fonction de stabilisant mise à jour pour les PCS. L'un de ces avantages clés tient à l'absence de catalyseur de réticulation. Cet avantage est d'autant plus intéressant qu'il est associé aux trois attributs dont est dotée

cette nouvelle composition, à savoir : stabilité à l'air et/ou à la chaleur, "thermoréticulabilité" et/ou rendement de pyrolyse élevé.

#### APPLICATION INDUSTRIELLE :

5

La présente invention a l'intérêt d'ouvrir d'intéressantes perspectives et débouchés dans la fabrication de matériaux céramiques dont, notamment, les matériaux composites comprenant des céramiques. A ces fins, l'homme de l'art est à même d'exploiter les informations contenues dans la littérature technique et les brevets qui décrivent des applications dans lesquelles on emploie un précurseur céramique.

10

Aussi, il est à considérer que l'invention vise, également, un procédé de fabrication d'articles, au moins en partie en céramique, caractérisé en ce que l'on a recours :

15

- à du polysilane alcényle stabilisé conformément à l'utilisation et/ou au procédé tel que décrit ci-dessus,
- et/ou à une composition polysilane alcényle/PCS/éventuellement antioxydant, elle aussi présentée ci-avant.

20

A titre d'exemples, on peut citer les procédés relatifs à l'imprégnation de supports fibreux, par exemple dans la fabrication de composites et plus singulièrement l'imprégnation de tissus, poudres ou céramiques poreux, faits de composés minéraux ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{AlO}_2$  ...) ou de carbone, comme telle que décrite dans la demande de brevet EP 0 550 305.

La présente invention est particulièrement adaptée à cette application qui requiert un certain nombre de spécifications :

25

- pour être manipulable à température ambiante, la composition précéramique comprenant des polysilanes doit se présenter sous forme semi-solide, elle ne doit pas couler ;
- cependant, à chaud sous pression, cette composition polymère doit être suffisamment liquide pour interpénétrer le support fibreux, qui peut être multilamellaire ; un polymère solide est inadapté à cette application, car il a tendance à craqueler et n'adhère pas bien aux tissus ; un polymère liquide est tout aussi inadapté, car il ne pourra être fixé dans le tissu ;
- le polymère précéramique doit pouvoir thermoréticuler, de façon à pouvoir mémoriser la forme imposée au support et la conserver lors de la pyrolyse de transformation en céramique ;

35

- le polymère précéramique thermoréticulé doit offrir de hauts rendements de pyrolyse.

Il est apparu que les polysilanes alcényles (e. g. PVS), stabilisés à l'aide de PCS, voire d'antioxydants, sont également appropriés pour une application de filature pour la préparation de fibres céramiques, comme elle est décrite dans le brevet US 5 171 722.

La présente invention peut également s'appliquer dans le domaine des revêtements de surface, où l'on propose la fabrication d'articles revêtus de céramique, grâce à la méthodologie d'enduction d'une solution de polymère sur une surface à protéger (contre l'abrasion, contre l'oxydation à haute température, etc.).

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples ci-après qui mettent en lumière les avantages des mélanges PVS/PCS stabilisés.

### DESCRIPTION DES FIGURES

15

- La fig. 1 est un spectre infrarouge du PVS selon l'exemple 1 avant exposition à l'air.
- La fig. 2 est un spectre infrarouge du PVS selon l'exemple 2 après 10 min à l'air libre.

20

Dans ces fig. 1 et 2, l'axe des abscisses correspond aux longueurs d'onde en  $\text{cm}^{-1}$  et l'axe des ordonnées à des unités arbitraires (u. a.) (pic Si-O =  $1\,090\text{ cm}^{-1}$ , pic Si-Me =  $1\,245\text{ cm}^{-1}$ ).

25

- La fig. 3 montre l'évolution du signal d'absorbance I. R. correspondant aux liaisons SiO à  $1\,090\text{ cm}^{-1}$ , en fonction du temps en heures, pour des concentrations en PCS de 0, 20, 30 et 50 % en poids par rapport au mélange PCS + PVS. L'axe des ordonnées est gradué en absorbance IR =  $A - A_0$ .

### EXEMPLES

#### 30 EXEMPLE 1 : PREPARATION ET CONTROLE DU POLYMERE PVS.

Le PVS mis en oeuvre est un polysilane de type PVS 200 (commercialisé par FLAMEL TECHNOLOGIES) issu d'une réaction de dichlorométhylsilane, dichlorométhylvinylsilane et triméthylsilane avec du sodium à l'état fondu, dans un mélange de solvants toluène-tétrahydrofurane, comme telle que décrite dans le brevet US 4 783 516. C'est un polymère précurseur de céramique SiC qui est liquide à

température ambiante et thermoplastique dans le domaine de températures allant de 25 à 100 °C et thermoréticulable dans le domaine de températures s'étalant de 101 à 300 °C. Il peut être défini par la formule suivante :



- 5 La stabilité du précurseur a été déterminé par le dépôt d'une fine couche du polymère sur une lame de KBr. Après l'évaporation du solvant (10 min). Une série de spectres IR ont été mesurés sur la couche de polymère durant une période d'une heure. L'oxydation de l'échantillon a été déterminée par l'évolution de la hauteur du signal correspondant aux liaisons Si-O à 1 090 cm<sup>-1</sup> (référence interne Si-Me 1 245 cm<sup>-1</sup>), et
- 10 l'apparition d'une peau de polymère réticulé à la surface de l'échantillon. En l'absence de stabilisants supplémentaires, l'oxydation de l'échantillon est initiée immédiatement après exposition de l'échantillon à l'air libre. Une peau de polymère réticulé se forme à la surface de l'échantillon en moins de 10 minutes. Aucun signal dû aux liaisons Si-O n'apparaît dans le produit avant son exposition. Cependant, après
- 15 10 minutes à l'air, le signal croît rapidement. Les spectres du polymère, avant et après réticulation, sont fournis dans les fig. 1 et 2 annexées. Dans l'un des essais, la réaction a été si rapide, que le polymère s'est enflammé spontanément. Cet essai met en évidence l'instabilité du polymère à l'air libre. Le rendement de pyrolyse de ce précurseur sous atmosphère inerte jusqu'à 1 000 °C
- 20 est de 66-68 %.

**EXEMPLE 2 : PREPARATION D'UNE COMPOSITION STABILISEE PVS/ BHT (ANTIOXYDANT).**

- 25 Au polymère, on ajoute 0,01 % en poids du BHT (di-t-butylhydroxytoluène) selon la demande de brevet FR 2 686 091, le rendement de pyrolyse est de 62 %, soit une perte de rendement de 4-6 % par rapport au rendement de pyrolyse du polymère seul. Cet essai met en évidence la perte de rendement due à l'addition d'un antioxydant au PVS.

30

**EXEMPLE 3 : PREPARATION DE NOUVELLES COMPOSITIONS STABILISEES A BASE DE PVS/PCS.**

- 35 On prépare un mélange de 19 g de PCS, 30 g de PVS, 50 mg de tris(nonylphénylphosphate), 50 mg de BHT (di-t-butylhydroxytoluène) dans 20 ml de méthylcyclohexane. Le polycarbosilane PCS employé est un polymère provenant de la

société MITSUI & Cie. C'est un produit solide à température ambiante et thermoplastique à plus haute température (jusqu'à 300 °C). Le mélange est agité pendant 2 jours, de façon à obtenir une dissolution complète de tous ses constituants. La viscosité de ce mélange est d'environ 50 mPa.s à 25 °C (selon la viscosité des deux polymères du départ). Sa viscosité peut être contrôlée par ajustement de la quantité des différents constituants classiques, par le choix de leur qualité. Le contrôle de cette viscosité dépendra de l'application finale visée.

**EXEMPLE 4 : EVALUATION DE LA STABILITE A L'AIR DES COMPOSITIONS PCS/PVS.**

Pour illustrer la stabilité de la composition à l'air, des tests ont été réalisés dans les conditions suivantes : une couche très fine de la solution a été déposée sur une lame de KBr. Après l'évaporation du solvant (10 min), une série de spectres IR ont été mesurés sur la couche de polymère séché durant une période de 50 heures. La stabilité de l'échantillon a été déterminée en suivant l'évolution du signal correspondant aux liaisons Si-O à 1 090 cm<sup>-1</sup> (référence interne Si-Me 1 245 cm<sup>-1</sup>).

La fig. 3 annexée donne les résultats obtenus de la croissance du signal Si-O, caractéristique de l'oxydation, en fonction du temps. On constate que, lorsqu'on augmente la quantité de PCS dans la composition, la stabilité est accrue (plus faible évolution du mélange).

**EXEMPLE 5 : SECHAGE/RETICULATION ET PYROLYSE D'UN MELANGE PRECERAMIQUE PVS/PCS.**

Le mélange obtenu dans l'exemple 2, avec 60 % PVS/40 % PCS, a été séché à l'air libre pendant 3 jours dans une nacelle de pyrolyse en alumine. Le produit résineux, résultant du séchage, est transparent et homogène à l'oeil nu, ce qui confirme un mélange homogène (pas de séparation macroscopique des phases de polymère).

La transformation de cette résine en céramique s'effectue par pyrolyse sous atmosphère inerte de 25 °C jusqu'à 1 300 °C. Une exothermie importante se produit à 210 °C (mesurée par calorimétrie différentielle). Ceci est révélateur de la réticulation du mélange. Le rendement de la transformation polymère/céramique est de l'ordre 68 %.

L'analyse de la céramique est de Si : 56 % C : 44 %, le taux d'oxygène étant indétectable (< 2 %), montrant l'absence d'incorporation d'oxygène dans la céramique, donc l'efficacité des mélanges PVS/PCS.

5 Le tableau suivant rassemble les rendements de pyrolyse en fonction de la proportion de PCS dans le mélange.

% PCS	rendement de pyrolyse (%)
0*	62
10	77
20	71
30	74

\* sans ajout de PCS, mais stabilisé par l'ajout de 0,1 % du BHT selon l'invention FR 2 686 091.

\*\*\*

10 Les exemples précédents (exemples 1-5) mettent bien en évidence tous les avantages que permet d'atteindre l'invention, outre la stabilité à l'air pour le précéramique. On citera, notamment, le caractère modulable de la viscosité du mélange, de laquelle découle son adaptabilité à bon nombre d'applications, ainsi que le bon rendement céramique obtenu qui est supérieur à 60 %.

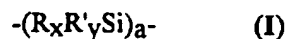


**REVENDECATIONS :**

1 - Utilisation de polycarbosilane (PCS) pour la stabilisation d'un polymère précéramique, du type polysilane alcényle, de préférence vinylylé.

2 - Utilisation selon la revendication 1, caractérisée en ce que le PCS représente, au plus, 50 % en poids du mélange PCS/précéramique alcényle.

3 - Utilisation selon la revendication 1 ou 2, caractérisée en ce que le polysilane alcényle est choisi parmi les polymères et les mélanges de polymères de formule moyenne générale comportant les motifs suivants :

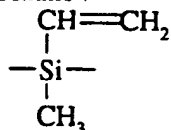


dans laquelle :

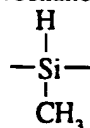
- les groupements R sont identiques ou différents entre eux dans le polymère et représentent : l'hydrogène, un alkyle linéaire et/ou ramifié et/ou cyclique, en C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de préférence C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, un aryle, un aralkyle, un alkylaryle, un reste silicique ou organosilicique ;
- les groupements R' sont identiques ou différents entre eux et représentent un alcényle en C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, de préférence en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, le vinyle (C<sub>2</sub>) étant particulièrement préféré ;
- x, y = 0 à 3 et la somme de x + y est égale à 1, 2 ou 3 ;
- x et y peuvent varier d'un motif à l'autre ;
- a est égal ou supérieur à 5 ;
- et au moins 5 % des unités siliciées portent un groupement R'.

4 - Utilisation selon la revendication 3, caractérisée en ce que le polysilane alcényle est un copolymère du type polyvinylosilane (PVS), constitué de motifs (I), respectivement :

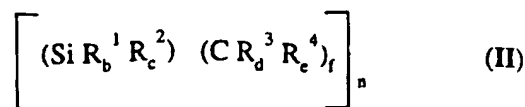
- du type vinylhydrosilane :



- et du type méthylhydrosilane :



5 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le PCS est choisi parmi les polymères et les mélanges de polymères de formule générale moyenne comportant les motifs (II) suivants :



dans laquelle :

- R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> sont identiques ou différents dans un même motif ou d'un motif à l'autre et représentent un radical répondant à la même définition que celle donnée ci-dessus pour R, les alkyles en C<sub>1</sub>, C<sub>10</sub> et l'hydrogène étant préférés et le cas de figure : R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub> ; R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> = H, étant plus particulièrement préféré ;
- b, c = 0 à 3 avec b + c ≤ 3 ;
- d, e = 0 à 3 et d + e ≤ 3 ;
- f = 1 ou 2 ;
- b, c, d, e, peuvent varier d'un motif à l'autre ;
- n ≥ 3.

6 - Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée en ce que l'on met en oeuvre, en association avec le PCS, au moins un antioxydant choisi parmi les antioxydants phénoliques, oléfiniques ou aminés et, de préférence parmi les antioxydants phénoliques et leurs mélanges.

7 - Procédé de stabilisation d'un polymère précéramique, du type polysilane alcénylé, de préférence vinylé, caractérisé en ce qu'il consiste à mélanger ledit polymère précéramique avec un stabilisant sélectionné dans le groupe comprenant : les polycarbosilanes (PCS), de préférence ceux tels que définis dans la revendication 5, les antioxydants, tels que définis dans la revendication 6 et leurs mélanges.

8 - Procédé selon la revendication 7, caractérisé :

- en ce que le polymère précéramique est un polysilane alcénylé, tel que défini dans la revendication 3, de préférence dans la revendication 4,
- et en ce que le PCS représente au plus 50 % en poids du mélange PCS/polysilane alcénylé.

9 - Composition précéramique stabilisée de polysilane alcénylé, de préférence de polyvinylsilane, caractérisée :

- en ce qu'elle comprend au moins un polycarbosilane (PCS) à titre de stabilisant, ledit PCS étant présent à raison d'au plus 50 % en poids par rapport au mélange PCS/polysilane alcénylé,
- et en ce qu'elle est exempte de catalyseur de réticulation.

1/2

FIG.1

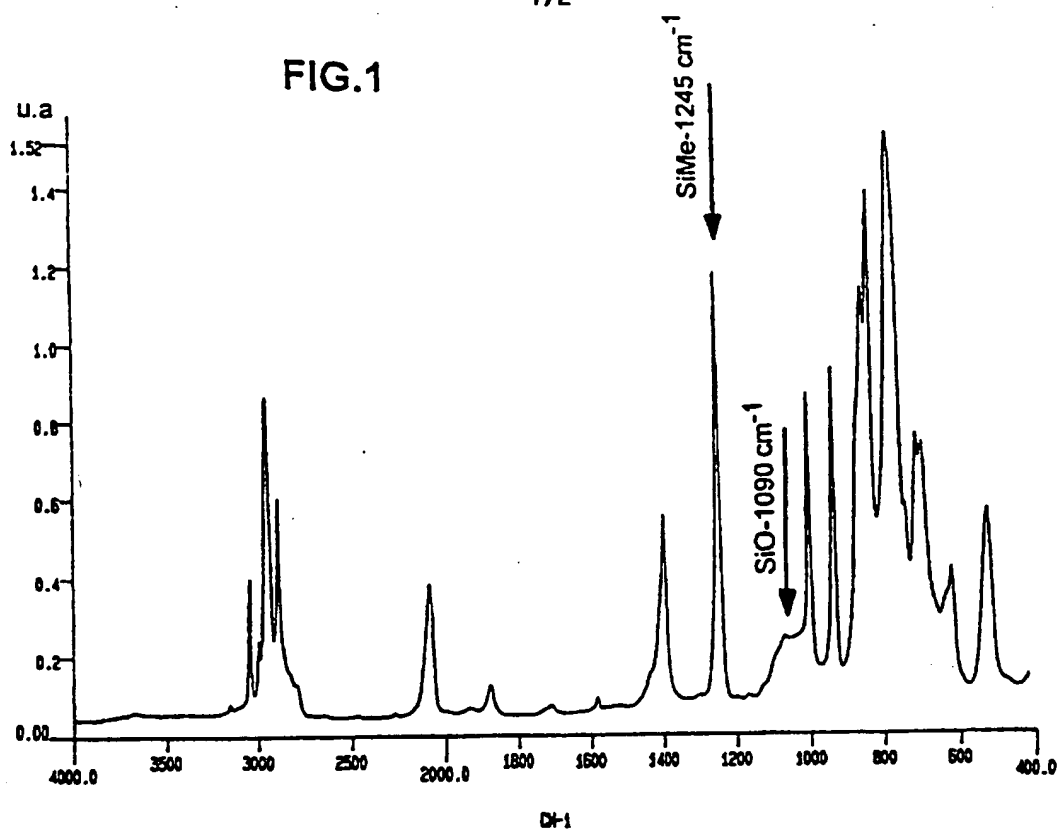
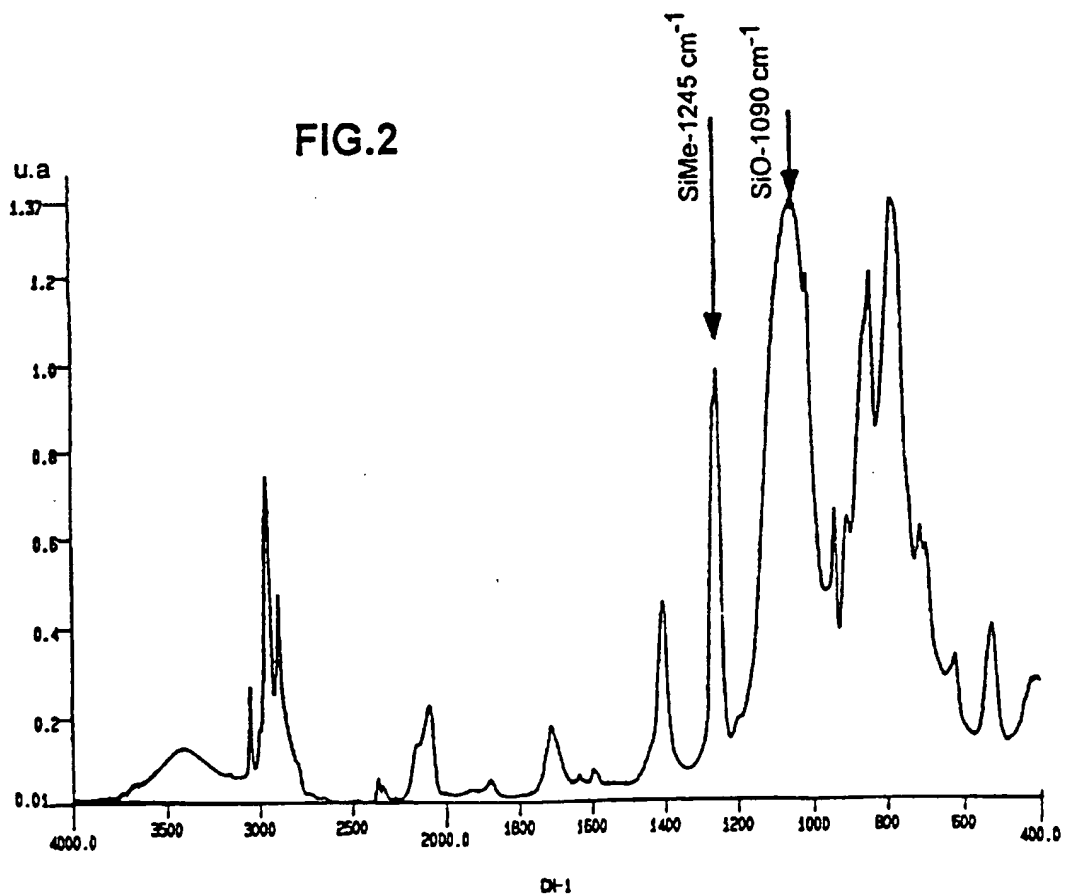


FIG.2



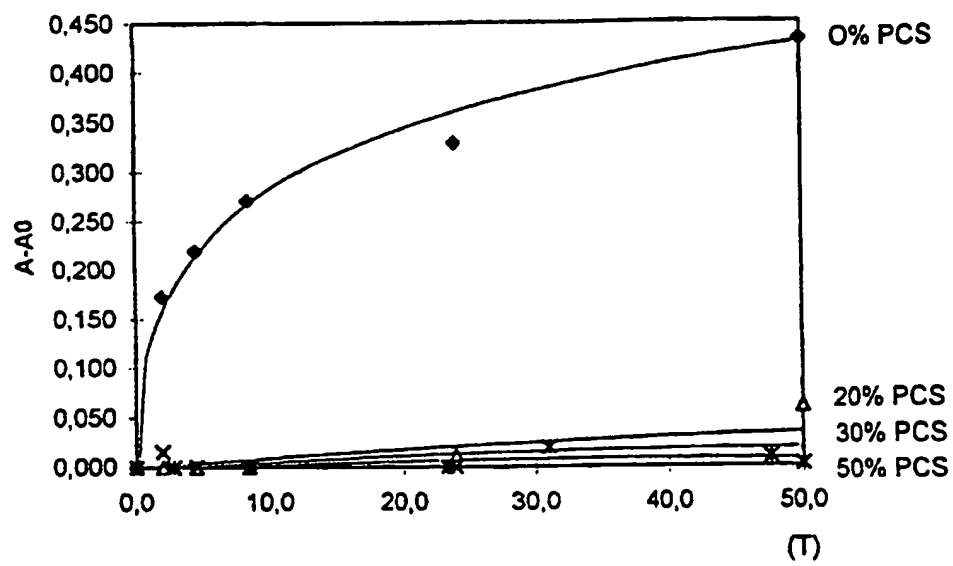


FIG.3

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 97/00283

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 6 C08L83/16 C04B35/589

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C04B C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	FR 2 686 091 A (FLAMEL TECHNOLOGIES) 16 July 1993 cited in the application see claims 1,14,15 see page 3, line 28 - page 5, line 21 see page 18; example 4 see page 19; table 1 ---	1-9
A	US 5 270 429 A (M. J. MICHALCZYK) 14 December 1993 see column 1, line 11 - line 31 see example 4 -----	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

\* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 1997

Date of mailing of the international search report

26.05.97

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Hoepfner, W

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 97/00283

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR 2686091 A	16-07-93	FR 2686090 A	16-07-93
		EP 0577816 A	12-01-94
		WO 9314164 A	22-07-93
		JP 6508176 T	14-09-94
		US 5556901 A	17-09-96
-----			
US 5270429 A	14-12-93	NONE	
-----			

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Doc. de l'Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle  
PCT/FR 97/00283

<b>A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE</b> CIB 6 C08L83/16 C04B35/589		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
<b>B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE</b> Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 6 C04B C08L		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	FR 2 686 091 A (FLAMEL TECHNOLOGIES) 16 Juillet 1993 cité dans la demande voir revendications 1,14,15 voir page 3, ligne 28 - page 5, ligne 21 voir page 18; exemple 4 voir page 19; tableau 1 ---	1-9
A	US 5 270 429 A (M. J. MICHALCZYK) 14 Décembre 1993 voir colonne 1, ligne 11 - ligne 31 voir exemple 4 -----	1
<input type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 18 Avril 1997		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 26. 05. 97
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (- 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (- 31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Hoepfner, W

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D. de Internationale No

PCT/FR 97/00283

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR 2686091 A	16-07-93	FR 2686090 A	16-07-93
		EP 0577816 A	12-01-94
		WO 9314164 A	22-07-93
		JP 6508176 T	14-09-94
		US 5556901 A	17-09-96
-----			
US 5270429 A	14-12-93	AUCUN	
-----			